

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Treatment of fibre materials to impart soft feel, etc. - by applying and condensing aq. dispersion of organopolysiloxane copolymer modified by copolymerisation with vinyl monomers

Patent Assignee: CHEM FAB PFERSEE GMBH; PFERSEE CHEM GMBH; PFERSEE CHEMIE GMBH; CIBA GEIGY CORP

Inventors: BERNHEIM M; DIRSCHL F; UHL J; BERNHEIM M

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 3839136 | A | 19900523 | DE 3839136 | A | 19881119 | 199022 | B |
| EP 370326 | A | 19900530 | EP 89120826 | A | 19891110 | 199022 | |
| JP 2175973 | A | 19900709 | JP 89296304 | A | 19891116 | 199033 | |
| US 5196260 | A | 19930323 | US 89437402 | A | 19891115 | 199314 | |
| | | | US 92892387 | A | 19920527 | | |
| EP 370326 | A3 | 19920408 | EP 89120826 | A | 19891110 | 199328 | |
| EP 370326 | B1 | 19930804 | EP 89120826 | A | 19891110 | 199331 | |
| DE 58905149 | G | 19930909 | DE 505149 | A | 19891110 | 199337 | |
| | | | EP 89120826 | A | 19891110 | | |
| ES 2058445 | T3 | 19941101 | EP 89120826 | A | 19891110 | 199444 | |

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3839136 A (19881119)

Cited Patents: NoSR.Pub; DE 3617267; FR 2398782; GB 1389873; US 3398017

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|---|------|----------|------|-------------|---------------------------------|
| EP 370326 | A | | | | |
| Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL | | | | | |
| US 5196260 | A | | 7 | B05D-003/02 | Cont of application US 89437402 |
| EP 370326 | B1 | G | 13 | D06N-003/12 | |
| Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL | | | | | |
| DE 58905149 | G | | | D06N-003/12 | Based on patent EP 370326 |
| ES 2058445 | T3 | | | D06N-003/12 | Based on patent EP 370326 |

Abstract:

DE 3839136 A

(1) Process for treatment of fibre materials (I) comprises applying an aq. dispersion of a modified organopolysiloxane copolymer (II) to the fibre in the usual way, and then drying and condensing the polymer; (II) is obtd. in aq. medium from an organopolysiloxane copolymer (III) produced from conventional cyclic siloxanes (A) and (meth)acrylate-silanes, vinylsilanes and/or cyclic vinylsiloxanes (B) in the presence of a crosslinker and emulsifier (1) (stage a), followed by copolymerisation with vinyl monomer(s) (IV) in the presence of emulsifiers (2) (stage b). (2) (I) treated by this process, esp. textiles, are claimed as such.

Copolymer is obtd. by reaction of 90-99.8 wt% (A) with 10-0.2 wt% (B), esp. cpds. of formula $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COO}(\text{CH}_2)_x-\text{SiR}_3-n(\text{OR})_n$ and $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_3-n(\text{OR})_n$ (with $\text{R}_1 = \text{Me}$; $\text{R} = 1\text{-6C alkyl}$; $x = 3 \text{ or } 4$; $n = 2 \text{ or } 3$).

ADVANTAGE - The process provides textiles with a very soft "feel", with very good waterproof properties and a good degree of whiteness; these effects are relatively resistant to washing and cleaning (contrast prior-art treatments). (8pp Dwg.No.0/0)

EP 370326 B

Process for the treatment of a fibrous material with a modified organopolysiloxane, characterised in that an organopolysiloxane copolymer prepared in a 1st stage from customary cyclic siloxanes (A) and (meth)acrylatesilanes, vinylsilanes and/or cyclic vinylsiloxanes (B) in the presence of a crosslinking agent and emulsifier (1), is copolymerised, in an aqueous medium, with at least one vinyl monomer in the presence of emulsifiers (2) in a 2nd stage and that, in a customary manner, the resulting dispersion of the modified organopolysiloxane copolymer is applied to the material, the material is dried and subjected to condensation.

Dwg.0/0

US 5196260 A

Waterproofing fibrous material comprises applying a modified organopolysiloxane aq. dispersion to the material, drying and subjecting the material to condensn. The dispersion is obtd. by reacting a cyclic silicone and a (meth)acrylate silane, a vinyl silane or a cyclic vinylsiloxane in aq. medium in the presence of a crosslinking agent and a 1st emulsifier to give an organosilicane copolymer; then copolymerising this copolymer with a vinyl monomer in a ratio of 1:0.5 to 1:4 (respectively) in the presence of a 2nd emulsifier. USE/ADVANTAGE - The textiles obtd. have good waterproofness and some deg. of water repellency. They are also soft to handle and retain their deg. of whiteness. The coating is very stable to cleaning.

(Dwg.0/0)

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8277688

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3839136 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 39 136.8
㉑ Anmeldetag: 19. 11. 88
㉒ Offenlegungstag: 23. 5. 90

⑮ Int. Cl. 5:
D 06 N 3/12

D 06 M 15/643
D 06 M 15/263
C 08 F 283/12
// B01F 17/02, 17/38,
D06M 15/31, 15/285,
15/233, 15/423
(C08J 3/24,
C08L 83:07)

DE 3839136 A1

㉓ Anmelder:

Chemische Fabrik Pfersee GmbH, 8900 Augsburg,
DE

㉔ Erfinder:

Dirschl, Franz, Dr., 8000 München, DE; Uhl, Jürgen,
8900 Augsburg, DE; Bernheim, Michael, Dr., 8901
Aystetten, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

| | |
|-------|--------------|
| DE | 35 35 136 A1 |
| DE-DS | 32 01 194 A1 |
| GB | 15 00 431 |
| US | 44 69 840 |
| EP | 1 35 471 A2 |
| EP | 59 791 A1 |
| EP | 58 239 A1 |

CPI-Profile Booklet 1985, Ref. 85-15636126 der
JP 85/088040;

⑤④ Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen und die so behandelten Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, wobei in wässrigem Medium ein Organopolysiloxanocopolymer, hergestellt in einer ersten Stufe aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und ungesättigten Silenen (B) in Gegenwart eines Vernetzers und Emulgators (1) und in einer zweiten Stufe mit mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren (2) copolymerisiert und die entstandene Dispersion des modifizierten Organopolysiloxanocopolymers in üblicher Weise auf das Material aufgebracht, getrocknet und kondensiert wird.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß die damit behandelten, vor allen Dingen beschichteten Materialien, insbesondere Textilien, sehr gute wasserdichte Eigenschaften bei gleichzeitiger guter bis sehr guter Wasserabweisung aufweisen. Gleichzeitig zeichnen sich die Materialien aber auch durch einen angenehmen, weichen Griff aus, ohne daß der Weißgrad derselben in nennenswerter Weise beeinträchtigt wird.

DE 3839136 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen und die so behandelten faserigen Materialien.

Es ist bekannt, daß die Beschichtung von faserigen Materialien, insbesondere Textilien, mit α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanen denselben einen weichen Griff verleiht. Es ist weiterhin bekannt, daß Acrylatcopolymere mit eingebauten vernetzungsfähigen Gruppen bei der Beschichtung der faserigen Materialien eine merkliche Wasserdichtigkeit bewirken (DE-PS 26 16 797). Es wurde auch schon versucht, durch Kombination der Polysiloxane mit den vernetzungsfähigen Copolymeren beide Effekte zu kombinieren. Diese Versuche haben nur zu einem begrenzten Erfolg geführt, da dann die Wasserdichtigkeit doch sehr zu wünschen übrig läßt und vor allem der Weißgrad der behandelten Materialien in keiner Weise den heutigen Anforderungen entspricht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag nun darin, ein System zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik beseitigt und den behandelten Textilien einen besonders weichen Griff, eine gute bis sehr gute Wasserdichtigkeit bei gutem Erhalt des Weißgrades verleiht, wobei die Effekte auch hinsichtlich Wasch- und Reinigungsbeständigkeit erhöhte Anforderungen erfüllen sollen.

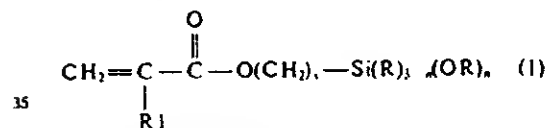
Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß zur Behandlung der faserigen Materialien bestimmte ausgewählte modifizierte Organopolysiloxane herangezogen werden.

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft somit ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, wie es im Patentanspruch 1 näher beschrieben ist. In den Ansprüchen 2 bis 13 werden bestimmte Ausgestaltungen dieses Verfahrens unter Schutz gestellt und im Patentanspruch 14 werden die mit den modifizierten Organopolysiloxanen behandelten faserigen Materialien beansprucht.

Die Herstellung der modifizierten Organopolysiloxanocopolymere erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und (Meth)acrylsilanen, Vinylsilanen und/oder cyclischen Vinylsiloxanen (B) Organopolysiloxanocopolymere hergestellt.

Die cyclischen Siloxane (A) sind bekannt. Geeignete Verbindungen sind Hexamethyltricyclosiloxan, Octamethyltetracyclosiloxan, Dekamethylpentacyclosiloxan, Dodekamethylhexacyclosiloxan und Trimethyltriphenyltricyclosiloxan.

Unter die Verbindungen (B) fallen verschiedene Substanzen. Als erstes seien (Meth)acrylsilane, und zwar vor allem solche der Formel



genannt, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 , $x = 2$ bis 6, $\text{R} =$ vorzugsweise $\text{C}_1 - 6$ -alkyl — aber auch $\text{C}_2 - 3$ -alkyl- $\text{C}_1 - 3$ -alkoxy und $n = 1, 2$ oder 3, insbesondere 2 oder 3 sind, wobei wiederum besonders diejenigen Verbindungen als Ausgangsverbindungen geeignet sind, in denen $\text{R}_1 = \text{Methyl}$, $\text{R} = \text{C}_1 - 6$ -alkyl, x einen Wert von 3 oder 4 und n einen Wert von 2 oder 3 aufweist. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

- Acryloyloxypropyldimethoximethylsilan,
- Acryloyloxypropyltrimethoxysilan,
- Methacryloyloxypropyldiethoximethylsilan,
- Methacryloyloxypropyltriethoxysilan,
- Methacryloyloxypropyldimethoximethylsilan,
- Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und
- Methacryloyloxypropyltris(methoxiethoxy)silan.

Die aufgeführten Verbindungen sind aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, doch können selbstverständlich auch andere Verbindungen der Formel (1) als Ausgangskomponenten herangezogen werden.

Weiterhin kommen zur Umsetzung mit den cyclischen Siloxanen (A) vor allem auch Vinylsilane in Betracht. Diese Verbindungen weisen die Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{R})_3 - n(\text{OR})_n \quad (2)$

auf, wobei R und n die gleiche Bedeutung wie oben angegeben aufweisen, aber R zusätzlich auch Acetoxy sein kann. Als Beispiele seien Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2methoxiethoxy)silan, und Vinyltrimethoximethylsilan genannt.

Schließlich kommen als Ausgangskomponenten (B) cyclische Vinylsiloxane in Betracht. Aus wirtschaftlichen Gründen sei als Beispiel vor allem das Tetramethyltetravinylcyclotrisiloxan genannt, doch sind auch andere bekannte cyclische Vinylsiloxane erfindungsgemäß ohne weiteres einsetzbar.

Als besonders geeignet für die Herstellung der Organopolysiloxanocopolymere der ersten Stufe haben sich Octamethyltetracyclosiloxan und Verbindungen der Formel (1) bzw. (2), in denen $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{C}_1 - 6$ -alkyl, $x = 3$ oder 4 und $n = 2$ oder 3 ist, erwiesen. Aber auch das Tetramethyltetravinylcyclotrisiloxan kann vorteilhaft als Ausgangskomponente eingesetzt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) werden zur Herstellung der Organopolysiloxanocopolymeren in Mengen von 85 bis 99,99, insbesondere 90 bis 99,8 Gew.-% zu 15 bis 0,01, insbesondere 10 bis 0,2 Gew.-%, miteinander umgesetzt.

Die Umsetzung dieser 1. Stufe ist aus der DE-OS 36 17 267 grundsätzlich bekannt. So wird diese Herstellung in

aller Regel in Gegenwart eines Vernetzers vorgenommen. Als Vernetzer können dabei Tetraalkoxisilane und/oder auch die Verbindungen (B), sofern $n=3$ ist, herangezogen werden. Aber auch trifunktionelle Vernetzer wie Methyltrimethoxysilan oder Ethyltriethoxysilan sind geeignet. Diese Verbindungen werden dabei in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Summe von (A) und (B), herangezogen.

Ein weiterer Bestandteil während des Verfahrens der 1. Stufe sind die Emulgatoren (1). Hierzu werden vor allem Alkylbenzolsulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Summe der Verbindungen (A) und (B), eingesetzt. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, wenn als Emulgator (1) ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonsäuren und einem Dispergierhilfsmittel verwendet wird. Als solche Hilfsmittel haben sich gerad- und/oder verzweigt-kettige Alkohole mit 8 bis 20, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen erwiesen. Dabei kann in dem Emulgator (1) die Menge des Dispergierhilfsmittels durchaus überwiegen.

Die Stufe 1 wird nun folgendermaßen durchgeführt:

Zuerst werden Wasser, vorteilhaft destilliertes bzw. doppelt destilliertes Wasser und der Emulgator bzw. die Emulgatormischung eingewogen und durch Rühren, gegebenenfalls unter Erwärmen, eine homogene Lösung hergestellt. Anschließend werden die Verbindungen (A) und (B) und der Vernetzer langsam zu der vorher hergestellten wäßrigen Lösung gegeben und unter Rühren bei leicht erhöhter Temperatur eine homogene Mischung hergestellt. Die so hergestellte Voremulsion wird mit Hilfe einer Hochdruckemulgiervorrichtung homogenisiert. Es wird eine beständige Dispersion des Organopolysiloxanocopolymers erhalten (Konzentration etwa 10 bis 45%ig).

In der anschließenden 2. Stufe wird mit mindestens einem Vinylmonomeren copolymerisiert. Als Vinylmonomere kommen dabei die bekannten Basismonomeren, wie Vinylester, z. B. Vinylacetat, vor allem aber Methacryl- bzw. Acrylsäureester, z. B. Methacryl- bzw. Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, zum Einsatz. Die Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest sind als Basismonomere besonders geeignet. Diese Monomeren werden in 2. Stufe, bezogen auf Gesamtmonomer, in Mengen von mindestens 50 Gew.%, insbesondere 55–90 Gew.%, eingesetzt. Daneben kommen als Monomere Acryl- und Methacrylsäurenitril, Acrylamid, Styrol, Vinylether, Methacryl- bzw. Acrylsäureester von Alkoholen mit 8 bis 12 C-Atomen, konjugierte Diolefine, wie z. B. Butadien oder Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylmethacrylat und Ethylendimethacrylat in Betracht. Besonders geeignete Vinylmonomere sind dabei Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Styrol.

Daneben hat es sich gezeigt, daß es besonders vorteilhaft ist, wenn vernetzungsfähige Vinylmonomere in die modifizierten Organopolysiloxanocopolymere eingebaut werden. Als solche Vinylmonomere kommen dabei Monomere in Frage, die N-Methylolgruppen, insbesondere Carbonsäureamidmethylolgruppen enthalten. Auch veretherte N-Methylolgruppen, wobei zur Veretherung Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, verwendet werden, sind als reaktive Gruppen geeignet. Als Monomere, durch die diese Gruppen in das modifizierte Produkt eingeführt werden, sind insbesondere N-Additionsprodukte von Formaldehyd an Methacrylamid bzw. Acrylamid, sowie Allyl- bzw. Methallylcarbamate, wobei vorzugsweise die betreffenden Monomethylolverbindungen einpolymerisiert werden, zu nennen. Daneben kommen z. B. mit Methanol verethertes N-Methylolacrylamid in Betracht. Die vernetzungsfähigen Monomeren werden dabei in Mengen, bezogen auf das gesamte Vinylmonomer, von mindestens 0,5 Gew.%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.% einpolymerisiert.

Weiterhin sind als Vinylmonomere besonders hydrophile Vinylmonomere geeignet. Als Beispiele seien hier vor allem 2-Acrylamido-2-methylpropantriumsulfonat und/oder Natriumvinylsulfonat, aber auch Allylalkohol, genannt.

Die Umsetzung in der 2. Stufe wird dabei so geführt, daß das Gewichtsverhältnis von Organopolysiloxanocopolymer zu Vinylmonomer 1 : 0,5 bis 1 : 4, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt.

Auch die Reaktion der 2. Stufe findet in Gegenwart von Emulgatoren statt. Dabei reicht es im allgemeinen schon aus, wenn mit dem Emulgator (1) weitergearbeitet wird. Besonders vorteilhaft ist es aber, während der 2. Stufe zusätzlich noch weitere Emulgatoren zuzufügen. Für diesen Zweck können die bekannten nichtionogenen Emulgatoren, nämlich die üblichen Ethoxilierungsprodukte von höheren Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen und Fettsäureamiden bzw. deren Salze mit flüchtigen Säuren eingesetzt werden. Als Beispiele für besonders geeignete nichtionogene Verbindungen seien genannt: Ethoxilierter Isotridecylalkohol mit durchschnittlich 10 bis 50 Ethylenoxid, 2,6,8-Trimethylnonyloxipolyethylenglykol mit 10 bis 30 Ethylenoxid, ethoxiliertes N-(Stearyl)- oder (N-Hexadecyl)-trimethylendiamin mit 10 Ethylenoxid.

Besonders bevorzugt ist es aber als Emulgator (2) eine Mischung aus den Emulgatoren (1) und ethoxilierten, anionaktiven Emulgatoren zum Einsatz zu bringen. Als solche Verbindungen seien sulfonierte bzw. sulfatierte ethoxilierte Fettalkohole oder Alkylphenole genannt, z. B. Nonylphenol- 5 bis 15 Ethylenoxid -ethersulfat und sulfatierter, mit 10 bis 15 Ethylenoxid ethoxilierter Cetyl-, Stearyl- und/oder Isotridecylalkohol.

Zusätzlich zu den Emulgatoren (2) ist es angebracht, die Umsetzung in Gegenwart von Schutzkolloiden durchzuführen. Die einsetzbaren Schutzkolloide sind dem Fachmann bekannt. Es werden die für die Emulsionspolymerisation bekannten Verbindungen, insbesondere Polyvinylalkohol, Polyacrylderivate und besonders bevorzugt Polyvinylpyrrolidon verwendet, und zwar in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die fertige Dispersion.

Die Copolymerisation wird im wesentlichen in bekannter Weise durchgeführt. Im allgemeinen wird so verfahren, daß in ein Reaktionsgefäß die in der Verfahrensstufe (1) hergestellte Komponente zusammen mit eventuell zusätzlichen Emulgatoren und Schutzkolloiden und Wasser vorgelegt und auf einen schwach-sauren bis neutralen pH-Wert eingestellt wird. In ein Zulaufgefäß werden die Monomeren bzw. das Monomeregemisch vorgelegt und langsam in das Reaktionsgefäß eingebracht. Dabei erfolgt die Polymerisation unter langsamen Rühren bei Temperaturen von etwa 50 bis 75°C. Die Reaktion wird gestartet durch Zugabe der üblichen Polymerisationsinitiatoren, vor allen Dingen Wasserstoffperoxid, hydroxymethansulfinsaures Natrium und Tertiärbutylthio-

droperoxid, die in üblicher Weise angewandt werden. Während der Polymerisation ist durch Zugabe von z. B. Soda auf einen weitgehend konstanten pH-Wert zu achten. Am Schluß wird durch nochmalige Zugabe von Katalysator die Polymerisation zum Abschluß gebracht und dann kalt gerührt. — Vorteilhaft können auch die Verfahrensstufen 1 und 2 unmittelbar aufeinanderfolgend durchgeführt werden (Eintopfverfahren).

5 In der beschriebenen Weise werden 20- bis 50%ige, insbesondere 30- bis 45%ige Dispersionen der modifizierten Organopolysiloxanopolymere erhalten. Diese Dispersionen können unmittelbar zur Behandlung von Fasermaterialien, insbesondere durch Beschichten eingesetzt werden, d. h. die Beschichtungspasten können im allgemeinen in einfacher Weise, vor allem ohne Katalysatoren und Stabilisatoren, angesetzt werden.

Bei der Beschichtung werden die erhaltenen Dispersionen also direkt eingesetzt, wobei es lediglich notwendig ist, unter Umständen übliche Verdickungs- und Entschäumungsmittel mitzuverwenden. Als Verdickungsmittel kommen die vom Textildruck her bekannten Präparate, z. B. Stärke und abgewandelte Stärke, Pflanzengummi und Pflanzenschleime, wie Tragant, Alginate und Johannisbrotkernmehl, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und synthetische Verdickungsmittel, wie Polyacrylsäure, in Betracht. Mit diesen Verdickungsmitteln wird die gewünschte Viskosität eingestellt, wozu im allgemeinen nur geringe Mengen, nämlich 0,4 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Beschichtungsmasse, erforderlich sind. Die verwendeten Entschäumungsmittel sind ebenfalls bekannt. Es werden hierzu vorzugsweise solche auf Basis von Silikonen oder ethoxi-

lierten Verbindungen herangezogen. Die Beschichtungsmasse wird dann in bekannter Weise durch Rakeln (z. B. mit Walzen oder vor allem Luft- und Gummiuhrakel), Streichen, Drucken und ähnliches auf das zu behandelnde Textilgut aufgebracht. In der Praxis wird in der Regel kontinuierlich gearbeitet, während im Labor auch diskontinuierlich die Beschichtungsmasse, z. B. aufgestrichen, wird. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise läuft die Ware je nach Material mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 25 m/Minute und wird unmittelbar nach dem Auftragen durch einen Wärmekanal geleitet und hier bei Temperaturen von 100 bis 190°C getrocknet und gegebenenfalls kondensiert, wobei die Verweilzeit durchschnittlich zwischen einer halben und 6 Minuten beträgt. Die Auflage liegt zwischen 5 bis 100 g/m². Leichtere Materialien, die zur Freizeit- und Regenbekleidung oder Schirmstoffen verarbeitet werden, erhalten eine Auflage von 5 bis 20 g/m². Mittelschwere Materialien, wie Planen-, Segeltuch-, Zelt- und Markisenstoffe oder Frotteeartikel werden mit 20 bis 70 g/m² versehen und schwerere Materialien, wie besonders technische Gewebe, erhalten eine Auflage von bis zu 100 g/m² (Angaben bezogen auf Festsubstanz), wobei es besonders bei höheren Auflagemengen zur Erzielung eines gleichmäßigen, zusammenhängenden Films zweckmäßig, bzw. sogar notwendig ist, die gewünschte Auflagenmenge in zwei oder mehr Durchgängen zu applizieren, was nach dem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos möglich ist. Die meisten Artikel werden nur einseitig beschichtet, doch kann in gleicher Weise auch die andere Seite mit einer Beschichtung versehen werden.

Häufig werden die beidseitig, insbesondere aber die einseitig beschichteten Materialien nachimprägniert. Durch diese Nachimprägnierung wird eine Optimierung der Effekte erreicht und außerdem bei der nur einseitigen Beschichtung auch die andere Seite mit einer insbesondere wasserabweisenden Ausrüstung versehen. Die Nachimprägnierung erfolgt in bekannter Weise unter Verwendung der bekannten Ausrüstungsmittel, wie metallsalzhaltige Paraffinemulsionen und Silikonemulsionen und kann auch mit einer oleophoben, verrottungs-festen und/oder Knitterfreiausrüstung kombiniert werden, wobei ebenfalls die bekannten Ausrüstungsmittel zum Einsatz gelangen. Die Verfahrenstechnik der Nachimprägnierung ist allgemein bekannt. In der Regel wird foulardiert und dann durch Trocknen und Kondensieren fertiggestellt. Die zusätzliche Imprägnierung kann auch vor der Beschichtung erfolgen.

Die Beschichtungsmassen können noch andere zur Textilbehandlung geeignete Substanzen, wie insbesondere Appreturmittel enthalten. Genannt seien beispielsweise Aminoplastkondensate. Auch Weichgriffmittel und Flammenschutzmittel, sowie nötigenfalls die entsprechenden Katalysatoren sind zu nennen.

Bei der Ausrüstung werden in der Regel in Abhängigkeit von der Flottenaufnahme und dem gewünschten Effekt 4 bis 200 g/l (höhere Mengen sind aus wirtschaftlichen Gründen nicht angebracht), insbesondere 5 bis 100 g/l der 100%igen modifizierten Organopolysiloxanopolymere in Wasser eingerührt und in üblicher Weise durch Tauchen und Abquetschen (Foulardieren), Pflichten oder Sprühen behandelt. Danach wird getrocknet und in Abhängigkeit des behandelten Materials einige Sekunden bis Minuten bei 120 bis 190°C kondensiert.

Die Ausrüstungsflotten können ebenfalls noch andere zur Textilbehandlung geeignete Substanzen, wie Appreturmittel enthalten. Genannt seien beispielsweise Aminoplastkondensate. Auch Weichgriffmittel und Flamm-schutzmittel sowie nötigenfalls die entsprechenden Katalysatoren sind zu nennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Beschichtung und Ausrüstung von faserigen Materialien aller Art, insbesondere von textilen faserigen Materialien in Form von Geweben, Gewirken oder Vliesen geeignet. Diese können sowohl aus natürlichen Fasern, wie Cellulose- oder Keratinfasern, als auch aus synthetischen Fasern, wie Polyacrylnitril, Polyamid oder Polyester hergestellt sein. Selbstverständlich kommen auch Textilmaterialien in Betracht, die aus Mischungen von natürlichen mit synthetischen Fasern bestehen. Hervorzuheben ist, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch leicht eingestellte Gewebe, wie Taft und/oder leicht eingestellte Popeline Stoffe, behandelt werden können. Dies ist beispielsweise für Regenschutzbekleidung, wie Anoraks oder dergleichen, von besonderer Bedeutung.

Die erfindungsgemäß verwendeten modifizierten Organopolysiloxanopolymere haben den Vorteil, daß sie in einfacher Weise zu Flotten und Pasten formuliert und vor allem die Pasten durch nur minimale Klebrigkeit und gute Haltbarkeit (Topfzeit ca. 1 Woche) gut verarbeitet werden können. Auch die Verträglichkeit mit anderen Polymeren ist durch fehlende Katalysatoren nahezu unbegrenzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden durch die Beschichtung faserige Materialien, insbesondere Textilien, erhalten, die hervorragende wasserdichte Eigenschaften und gleichzeitig einen angenehmen, weichen Griff aufweisen, ohne daß der Weißgrad in nennenswerter Weise beeinträchtigt wird. Dabei ist es besonders

bemerkenswert, daß die Wasserdichtigkeit und vor allem auch deren Reinigungsbeständigkeit in einem beachtenswerten hohen Maße gegeben ist. Im übrigen bleiben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenso wie bei den bekannten Verfahren die weiteren Eigenschaften der behandelten Materialien, wie vor allem die Füllwirkung und die verbesserte Knitterfestigkeit, erhalten. Es ist dabei aus dem Stand der Technik in keiner Weise zu entnehmen, daß gerade die hier verwendeten modifizierten Organopolysiloxanocopolymeren den angestrebten Synergismus hinsichtlich des Effektniveaus und der Beständigkeit der Effekte liefern würden.

Aber auch im Rahmen der üblichen Ausrüstung können hervorragende Gesamteffekte in einfacher Weise erzielt werden.

Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt nach einer von GANZ entwickelten Formel (vergleiche hierzu R.G. Griesser, Textilveredlung 18 (1983), Nr. 5, Seiten 157 bis 162). Für diese Untersuchungen hat sich das "ELREPHO 2000 Spektral-Fotometer für Remissionsmessungen" von DATACOLOR bewährt.

Die Wasserdichtigkeit wird nach DIN 53 886 und die Beregnung nach DIN 53 888 (Dauer 10 Minuten) bestimmt.

Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, wobei Teile = Gewichtsteile und Prozente = Gew.% bedeuten.

Beispiel 1

Herstellung des modifizierten Organopolysiloxanocopolymer

Verfahren der 1. Stufe:

In ein 2000-ml-Becherglas werden nacheinander 667 g doppelt destilliertes Wasser, 2,5 g Dodecylbenzolsulfonsäure und 7,5 g Cetylalkohol gegeben und unter Rühren auf 60°C erwärmt bis alle Komponenten gelöst sind. Man läßt dann zur Vervollständigung noch 5 Minuten nachrühren.

Daneben werden in einem 400 ml-Becherglas 2,5 g Tetraethylorthosilikat, 1,95 g Methacryloyloxypropyltriethoxysilan und 249 g Octamethyltracyclosiloxan eingewogen und langsam in die Mischung des 2000-ml-Becherglases eingegossen. Es wird nun noch 10 Minuten bei 60°C rühren gelassen.

Die erhaltene Mischung wird danach zur Homogenisierung bei 250 bar und 55°C auf einer Hochdruckhomogenisiermaschine homogenisiert.

Anschließend wird die erhaltene Emulsion in einen 1-Liter-Vierhalskolben, versehen mit Kontaktthermometer, Rückflußkühler, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr gegeben und während 3 Stunden bei 95°C die Polymerisation unter Stickstoff vervollständigt. Die erhaltene Organopolysiloxanocopolymerdispersion weist einen Trockensubstanzgehalt von ca. 22% auf.

Verfahren der 2. Stufe:

In einem Polymerisationsgefäß werden 645 g der in Stufe 1 hergestellten Dispersion, 16,8 g eines ethoxilierten Nonylphenolnatriumsulfates mit durchschnittlich 8 Ethylenoxid-Einheiten je Molekül, 38,3 g einer 10%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon, 4,6 g doppelt destilliertes Wasser, 1,1 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-Natriumsulfonat und 5,5 g einer 10%igen Sodalösung im Abstand von etwa 3 Minuten eingefüllt und mit einer Geschwindigkeit von 250 Umdrehungen pro Minute eine Stunde zusammengerrührt.

Daneben werden in einem Zulaufbehälter 211,3 g Butylacrylat stabilisiert, 1,7 g ethoxiliertes Isotridecylalkohol mit 40 Ethylenoxid je Mol auf 40°C erwärmt bis eine klare Lösung erhalten wird und dann 51,5 g Acrylnitril unter Köhlen auf 25°C und 16,6 g N-Butoximethylmethacrylamid zugegeben (pH-Wert ca. 5).

Zur Polymerisation wird die in dem Zulaufgefäß befindliche Mischung während 15 Minuten in das Polymerisationsgefäß gepumpt (Rührergeschwindigkeit 200 Umdrehungen pro Minute), die Temperatur auf 64°C eingestellt und wie folgt polymerisiert:

Zuerst werden 4 ml 30%iges Wasserstoffperoxid zugegeben, 2 Minuten gerührt und mit dem Zusatz von 8680 Mikroliter einer 10%igen Lösung von hydroximethansulfinsaurem Natrium begonnen (Dosiergeschwindigkeit 104 Mikroliter pro Minute) und dabei die Temperatur zwischen 63 und 67°C konstant gehalten. Nach 60 Minuten werden 0,5 ml 10%ige Sodalösung eingefüllt und nach 135 Minuten ist die Hauptreaktion beendet. Es werden nun 0,5 ml t-Butylhydroperoxid 85%ig, nach 150 Minuten nochmals 21 ml der 10%igen Lösung von hydroximethansulfinsaurem Natrium zugegeben, ohne Heizung 15 Minuten weitergerührt und dann auf 25°C abgekühlt. Die erhaltene Dispersion weist einen Trockensubstanzgehalt von 42,3% und einen pH-Wert von 4 bis 5 auf.

Zur Beschichtung wird ein weißer Polyamidlat (ca. 70 g/m²) wie folgt behandelt:

1000 g der wie oben beschrieben hergestellten Dispersion des modifizierten Organopolysiloxanocopolymeren werden mit 30 g eines handelsüblichen Verdickers auf Basis Polyacrylsäure (verdünnt 1:1 mit destilliertem Wasser) und 3 ml eines handelsüblichen nichtionogenen Entschäumers vermischt und unter Rühren langsam 1 ml 25%iger Ammoniak zugegeben. Die Beschichtungsmasse wird so auf eine Viskosität von 13 000 mPa·s eingestellt (erfindungsgemäßes Produkt A).

Zum Vergleich gegenüber dem Stand der Technik wird ein Produkt B wie folgt bereitet:

1000 g der im Beispiel 1 der DE-PS 26 16 797 angegebenen Copolymerisationsdispersion werden mit 10 g einer Verbindung mit der Formel



20 g Dibutylzinndilaurat und 20 g 60%iger Essigsäure zu einer Beschichtungsmasse vermischt.

Zum weiteren Vergleich nach dem Stand der Technik wird ein Produkt C wie folgt bereitet:

600 g der im Beispiel 1 der DE-PS 2 61 61 797 angegebenen Copolymerisationsdispersion und 400 g einer

handelsüblichen ca. 60%igen Dispersion eines α,ω -Dihydroxidimethylpolysiloxans (Viskosität des Silikons ca. 80 000 mPa \times s bei 20°C) werden mit den unter Produkt B genannten Komponenten zu einer Beschichtungsmasse vermischt.

Mit den so hergestellten Produkten A bis C wird der Polyamidtaft in einem Strich mit 8 g/m² (bezogen auf Festsubstanz) beschichtet, abschließend getrocknet, mit einer wäßrigen Flotte aus 60 g/l * Scotchgard FC 270 (3M Company) und 10 g/l eines handelsüblichen ca. 60%igen Extenders auf Basis fettmodifiziertes Kunstharz nachimprägniert, nochmals kurz getrocknet und bei ca. 150°C 2–3 Minuten kondensiert.

Die Ergebnisse der erhaltenen Ausrüstung sind – nach Ausliegen im Normalklima – in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

| Produkt | Weißgrad nach GANZ | | Wasserdichtigkeit | | Griff | |
|---|---------------------|------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | Weißgrad- abfall | Weißgrad | (Wassersäule in mm) Orig. | 5 \times 40°C Masch. | 3 \times chem. Reinigung | |
| A (entspr. d. Erfindung) | 3 | 24 | üb. 1000 | 210 | 350 | weich, angenehm fließend |
| B (entspr. d. Stand der Technik) | – 20 | 1 | üb. 1000 | 190 | 235 | leicht klebrig, wenig weich |
| C (entspr. d. Stand der Technik) unbehandelt | – 50 – | – 29 21 | 220 – | 120 – | 180 – | weich, papierig |

Wenn man weiterhin bedenkt, daß das erfindungsgemäß verwendete Produkt A leicht herstellbar, von langer Topfzeit und guter Verträglichkeit mit anderen Polymeren ist, so werden durch die vorstehende Übersicht die insgesamt wesentlich verbesserten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich, wobei auch die Wasserabweisung hier gute, waschbeständige Effekte aufweist (Produkt A: Wasseraufnahme 9,3%, Abperleffekt 4/4/3, nach 5 \times 40°C-Maschinenwäsche Wasseraufnahme 10,8%, Abperleffekt 3/3/2).

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird in der beschriebenen Weise wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle des dort angegebenen Methacryloyloxypropyltriethoxisilans 7,45 g Vinyltributoxisilan und anstelle des Cetylalkohols die gleiche Menge Laurylalkohol in der 1. Stufe zur Umsetzung verwendet werden.

Wird mit dem so erhaltenen Produkt in gleicher Weise das gleiche Material beschichtet, so werden ähnliche Ausrüstungsergebnisse erhalten.

Beispiel 3

In der im Beispiel 1 angegebenen Weise werden aufbauend auf dem Organopolysiloxanopolymer der Stufe 1 des Beispiels 1 in der im Beispiel 1, Stufe 2 beschriebenen Weise folgende Monomeren copolymerisiert:

147 g Butylacrylat,
98 g Vinylacetat,
17 g Styrol und
12 g N-Methoximethylacrylamid.

Wird mit der so hergestellten, auf ca. 45 Gew.% Trockensubstanz eingestellten Dispersion ein Polyester/Baumwollpopeline (67 : 33, ca. 110 g/m²) bzw. ein reiner Baumwollpopeline (120 g/m²) in einem Strich beschichtet (Auflage 10 bzw. 12 g/m²) und wie im Beispiel 1 angegeben, nachimprägniert und fertiggestellt, so wird ein guter Weißgrad, eine gute wasch- und reinigungsbeständige Wasserdichtigkeit und vor allem ein angenehm weicher Softhand-Griff erhalten.

Beispiel 4

In der im Beispiel 1 angegebenen Weise wird aufbauend auf dem Organopolysiloxanopolymer der Stufe 1 des Beispiels 1 die Stufe 2 wie folgt durchgeführt:

In dem Polymerisationsgefäß werden

645 g der in Stufe 1 hergestellten Dispersion,

11,2 g des dort genannten ethoxilierten Nonylphenolnatriumsulfats,

2,55 g der 10%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon,

169 g doppelt destilliertes Wasser,

0,55 g 2-Acrylamido-2-methylpropannatriumsulfonat und

5,9 g einer 10%igen Sodalösung

im Abstand von etwa 3 Minuten eingefüllt und mit einer Geschwindigkeit von 250 Umdrehungen/Minute 1 Stunde zusammengerrührt.

Daneben werden in einem Zulaufbehälter

105,4 g stabilisiertes Butylacrylat,

1,1 g des genannten ethoxilierten Isotridecylalkohols.
auf 40° C erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wird und dann werden 25,7 g Acrylnitril unter Kühlen auf 25° C und 8,3 g N-Butoxymethylmethacrylamid zugegeben (pH-Wert ca. 5,2).

Die Polymerisation wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Es wird eine stabile Dispersion von 30 Gew.% erhalten.

Mit der so hergestellten Dispersion wird ein Baumwollpopeline (ca. 120 g/m²) wie folgt ausgerüstet:

Es wird eine Flotte aus

30 g/l einer 70%igen wäßrigen Lösung eines Cellulosevernetzers (Mischung aus Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff und mit Methanol verethertem Pentamethylolmelamin 6 : 1 mit ca. 4% Neutralsalz),

9 g/l einer ca. 35%igen, schwach sauren Zinknitratlösung,

2 ml/l 60%ige Essigsäure,

300 g/l der wie oben hergestellten 30%igen Dispersion und

5 g/l Ethylenharnstoff

hergestellt, der Baumwollpopeline mit dieser Flotte foulardiert (Flottenaufnahme ca. 92%), 10 Minuten bei 110° C getrocknet, anschließend bei 140° C kalandert und danach 5 Minuten bei 150° C nachkondensiert.

Das auf diese Weise ausgerüstete Gewebe weist eine sehr gute, beständige Wasserabweisung und einen angenehm weichen, fülligen Silikongriff auf, ohne daß der Weißgrad nennenswert in Mitleidenschaft gezogen wird.

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise werden aufbauend auf dem Organopolysiloxancopolymer der Stufe 1 dieses Beispiels in der dort unter Stufe 2 beschriebenen Art folgende Monomeren copolymerisiert:

182 g Butylacrylat

99,3 g Ethylacrylat

5,1 g Acrylamid

1,6 g 2-Acrylamido-2-methylpropannatriumsulfonat und

24,3 g N-Butoximethylmethacrylamid.

Wird mit der so hergestellten, auf ca. 43,5 Gew.% Trockensubstanz eingestellten Dispersion eine Beschichtung auf dem in Beispiel 1 angegebenen Polyamidtaft vorgenommen, so werden ähnlich gute Resultate wie dort angegeben, erzielt.

Beispiel 6

Ein handelsübliches Release-Papier wird mit folgender Zusammensetzung beschichtet:

200 g des in Beispiel 1 genannten erfindungsgemäßen Produktes A,

2 g eines handelsüblichen Verdickers auf Basis Polyacrylsäure (verdünnt 1 : 1 mit destilliertem Wasser),

0,5 g eines handelsüblichen Entschäumers (RESPUMIT SI der Firma Bayer) und

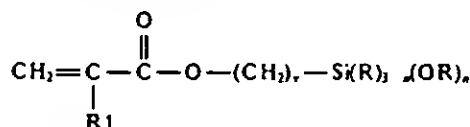
5 ml/l eines 10%igen Ammoniaks.

Die Auflage beträgt (bezogen auf Trockensubstanz) 5 g/m². Danach wird das beschichtete Papier bei 90° C 10 Minuten getrocknet und bei 120° C 15 Minuten kondensiert. Das auf diese Weise mit einem weichen, wasserabweisenden und wasserdichten Film versehene Papier ist in hervorragender Weise als Trennpapier geeignet.

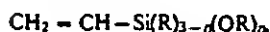
Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, daß in wäßrigem Medium ein Organopolysiloxancopolymer, hergestellt in einer 1. Stufe aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und (Meth)acrylsilanen, Vinylsilanen und/oder cyclischen Vinylsiloxanen (B) in Gegenwart eines Vernetzers und Emulgators (1), in einer 2. Stufe mit mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren (2) copolymerisiert und die entstandene Dispersion des modifizierten Organopolysiloxancopolymer in üblicher Weise auf das Material aufgebracht, getrocknet und kondensiert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch (1), dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxancopolymer durch Umsetzung von 90 bis 99,8 Gew.% Verbindung (A) mit 10 bis 0,2 Gew.% Verbindung (B), insbesondere der Formel der Formel



und der Formel



worin $R_1 = CH_3$, $R = C_1-6$ -alkyl, $x = 3$ oder 4 und $n = 2$ oder 3 sind, hergestellt worden ist.

3. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Organopolysiloxancopolymers in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.% Vernetzer erfolgt ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) gleichzeitig als Vernetzer eingesetzt worden ist.

5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgator (1) eine Mischung aus einer anionischen Sulfonsäure und einem Dispergierhilfsmittel verwendet worden ist.

6. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergierhilfsmittel ein gerad- und/oder verzweigt-kettiger Alkohol mit 8 bis 20 C-Atomen verwendet worden ist.

7. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung (A) Octamethyltetracyclosiloxan verwendet worden ist.

8. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe mindestens 1 Vinylmonomeres in solchen Mengen copolymerisiert worden ist, daß das Gewichtsverhältnis von Organopolysiloxancopolymer zu Vinylmonomer 1 : 0,5 bis 1 : 4, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt.

9. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe als Vinylmonomere Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest als Basismonomere, weiterhin Acrylnitril, Styrol und/oder ein vernetzungsfähiges Monomeres copolymerisiert worden sind.

10. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe zusätzlich ein hydrophiles Vinylmonomeres, vor allem 2-Acrylamido-2-methylpropan-Natriumsulfonat und/oder Natriumvinylsulfonat copolymerisiert worden ist.

11. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Emulgierung während der 2. Stufe zusätzlich zum Emulgator (1) noch nichtionische Emulgatoren und/oder ethoxylierte, anionaktive Emulgatoren (= Emulgatoren (2)) und Schutzkolloide verwendet worden sind und die Copolymerisation bei einem schwachsauren bis neutralen pH-Wert durchgeführt worden ist.

12. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Organopolysiloxancopolymers und die anschließende Copolymerisation des/der Vinylmonomeren im Eintopfverfahren durchgeführt worden ist.

13. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Organopolysiloxancopolymer in Mengen von mindestens 5, insbesondere 5 bis 70 g/m², bevorzugt 5 bis 20 g/m², auf die faserigen Materialien durch Beschichten in üblicher Weise aufgebracht wird.

14. Nach den Patentansprüchen 1 bis 13 behandelte faserige Materialien, insbesondere Textilien.